

Ожередова М.А., Суворин А.В., Доценко А.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

*Технологический институт Восточноукраинского национального университета  
им. Владимира Даля (г. Северодонецк)*

Наиболее массовыми и токсичными отходами производств машиностроительного комплекса являются отработанные концентрированные растворы и промывные воды. Они содержат соединения тяжелых металлов, таких как никель (II), хром (III), медь (II), цинк (II) и др. Разработанные и широко используемые в настоящее время технологии обезвреживания подобных отходов не позволяют получать продукты, которые можно легко утилизировать, и потому в наилучшем случае они складываются в шламонакопителях. Это приводит с одной стороны к безвозвратным потерям тяжелых металлов, естественные запасы которых находятся на грани исчерпания, а с другой – к загрязнению окружающей среды высокотоксичными отходами. В настоящее время на территории Украины в шламонакопителях содержится не менее 25 млрд. т твердых и дисперсных промышленных отходов [1, 2]. Количество жидких отходов электрохимических производств составляет 0,5–1,0 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> гальванических покрытий, что приводит к ежегодным потерям никеля до 1500 т [3]. Из-за недостаточности литературных данных о механизме и кинетике химического осаждения ионов никеля (II) из растворов, нет возможности оптимизировать процесс реагентной очистки промывных вод и утилизации отработанных концентрированных растворов.

Таким образом, получение новых данных по кинетике осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов сульфатного электрохимического никелирования различной концентрации является важной и актуальной задачей.

Исследования проводили с реальными и модельными отработанными концентрированными растворами и промывными водами после процессов никелирования в сернокислом электролите Николаевского ПО «Заря».

Состав промывных вод (раствор № 1) (мг/л):

NiSO<sub>4</sub> – 155,0; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 20,0; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 10,0; pH – 5,8.

Составы модельных растворов, приготовленных путём разбавления реальных отработанных растворов (г/л):

раствор № 2: NiSO<sub>4</sub> – 34,87; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 20,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 7,0; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 3,5.

раствор № 3: NiSO<sub>4</sub> – 69,59; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 40,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 14,0; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 7,0.

Состав отработанного концентрированного раствора (раствор № 4) (г/л):

NiSO<sub>4</sub> – 104,2; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 20,0; FeSO<sub>4</sub> – 10,0; pH – 3,7.

В качестве осадителей использовали насыщенные при 20 °С растворы кальцинированной соды и троны (полупродукт содового производства Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), как наиболее доступные реагенты.

В стаканы, содержащие по 100 см<sup>3</sup> никельсодержащего отработанного раствора при температуре 20 °С дозировали реагент-осадитель до pH = 10 и после отстаивания в течение 1,5 часов, определяли остаточное содержание ионов никеля (II) в жидкой фазе по стандартной методике.

По полученным экспериментальным данным расчетным путем по методикам [4,5] была получена зависимость скорости образования зародышей гидроксикарбоната никеля  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ГКН) от пересыщения раствора, сущность которых сводится к следующему. На первом этапе по скорости убывали концентрации сульфата никеля (II) и с учетом того, что по стехиометрии из 3 моль  $\text{NiSO}_4$  образуется 1 моль ГКН определяли скорость образования зародышей ГКН. На втором этапе вычисляли ионную силу раствора после добавления порции осадителя с учетом основных примесей, которые имеют концентрацию более 0,1 мг/л и могут существенно повлиять на её значение. На третьем этапе вычисляли коэффициент активности ионов по уравнению Дэвиса [4]. В виду того, что характер пересыщения в растворах сложных веществ указывает на то, что наряду с коэффициентом активности необходимо учитывать также и показатели структуры – число и валентность ионов, а также число молекул воды в кристаллогидрате соли, поэтому на основе статистической оценки особенностей структур веществ введен поправочный (стерический) множитель  $A$  [5], который для ГКН составляет 60. С учётом этого множителя и коэффициента активности определяли степень пересыщения раствора, относительное пересыщение и молярную концентрацию пересыщенного раствора. Результаты расчётов представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1 – Результаты обработки экспериментальных данных и расчетов при осаждении  $\text{Ni}^{2+}$  насыщенным раствором кальцинированной соды

Скорость образования зародышей ГКН, $W$ $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}$	Концентрация пересыщенного раствора, $x'$ , $\text{моль/м}^3$	Ионная сила раствора, $\mu$	Коэффициент активности ионов, $\gamma$	Абсолютное пересыщение, $x' - x_0$	Относительное пересыщение, $x' / x_0$
1	2	3	4	5	6
Раствор № 1					
0,35	0,2363	0,005834	0,7208	0,0863	1,575
0,293	0,2361	0,004001	0,7594	0,086	1,573
0,153	0,2356	0,002822	0,7916	0,0856	1,571
0,055	0,2354	0,0022	0,8122	0,0854	1,569
0,028	0,2351	0,00188	0,8246	0,0851	1,567
Раствор № 2					
8,97	0,2693	0,8299	0,233	0,1193	1,795
6,63	0,251	0,6927	0,2277	0,101	1,673
5,21	0,245	0,4202	0,2346	0,095	1,633
2,37	0,237	0,2887	0,2547	0,087	1,58
1,02	0,234	0,1219	0,3332	0,084	1,563
0,95	0,231	0,0284	0,5224	0,081	1,542
Раствор № 3					
16,25	0,282	1,6539	0,3375	0,132	1,88
12,79	0,263	1,3814	0,2900	0,113	1,75
10,62	0,252	0,8376	0,2334	0,102	1,68
6,23	0,239	0,5756	0,227	0,089	1,59
1,71	0,233	0,2419	0,2674	0,083	1,55
1,45	0,224	0,0551	0,4319	0,074	1,49

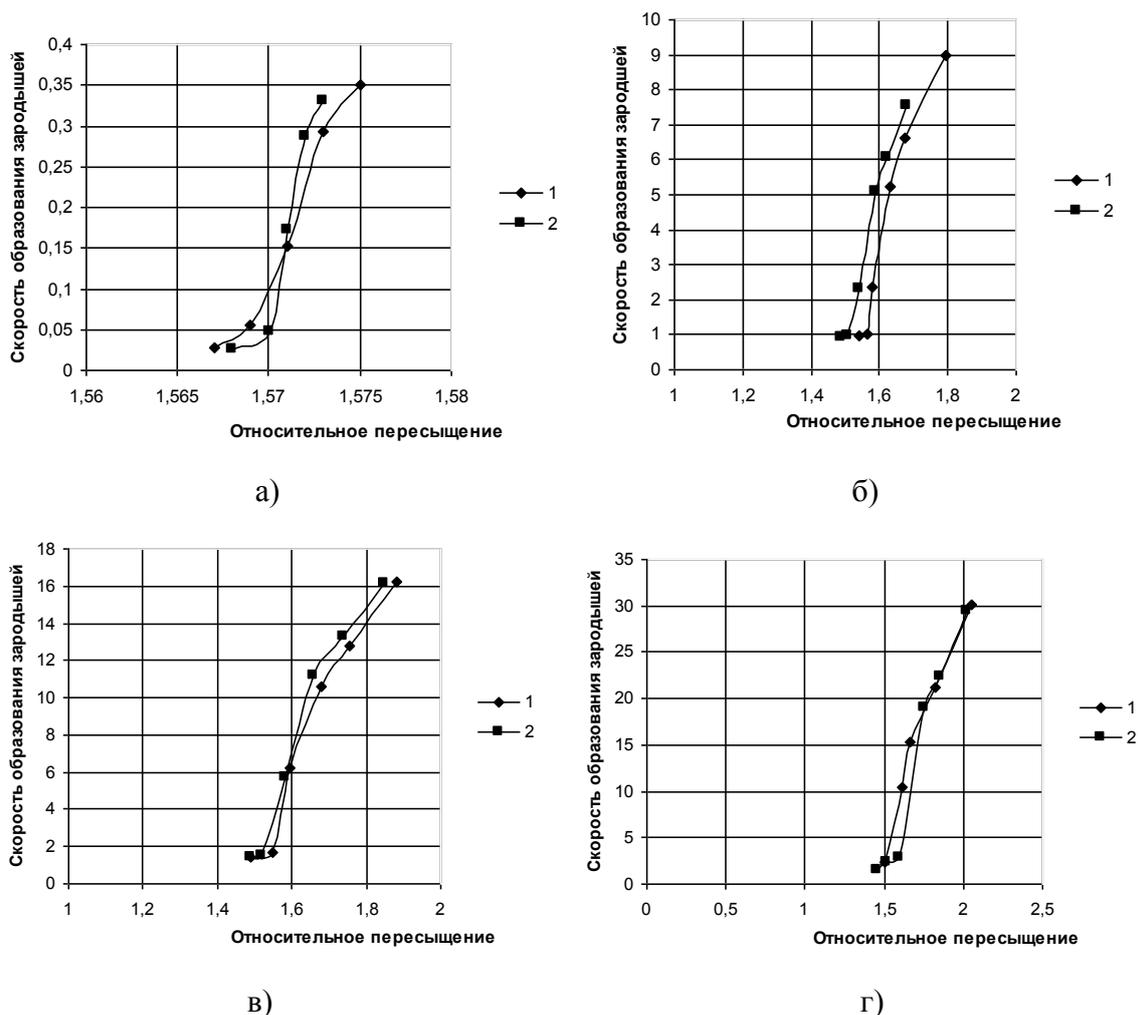
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
Раствор № 4					
30,15	0,307	2,478	0,5808	0,157	2,047
21,12	0,274	2,07	0,4384	0,124	1,827
15,23	0,2495	1,255	0,2724	0,0995	1,663
10,36	0,241	0,8622	0,2348	0,091	1,607
2,41	0,238	0,3619	0,2413	0,088	1,587
1,31	0,1995	0,0818	0,3806	0,0495	1,43

Таблица 2 – Результаты расчетов при осаждении  $Ni^{2+}$  насыщенным раствором троны

Скорость образования зародышей ГКН, $W$ $\frac{моль}{м^3 \cdot ч}$	Концентрация пересыщенного раствора, $x'$ , моль/м <sup>3</sup>	Ионная сила раствора, $\mu$	Коэффициент активности ионов, $\gamma$	Абсолютное пересыщение, $x' - x_0$	Относительное пересыщение, $x' / x_0$
Раствор № 1					
0,33	0,2359	0,00502	0,737	0,0859	1,573
0,288	0,2358	0,00333	0,7769	0,0858	1,572
0,173	0,2357	0,002135	0,8297	0,0857	1,571
0,047	0,2355	0,0015	0,8411	0,0855	1,57
0,025	0,2352	0,00109	0,8619	0,0852	1,568
Раствор № 2					
7,53	0,252	1,004	0,2454	0,102	1,68
6,05	0,243	0,9455	0,2406	0,093	1,62
5,07	0,238	0,7314	0,2287	0,088	1,587
2,31	0,231	0,4377	0,2331	0,081	1,543
0,95	0,226	0,1702	0,2984	0,076	1,507
0,92	0,224	0,0267	0,5306	0,074	1,492
Раствор № 3					
16,15	0,278	2,003	0,4193	0,128	1,85
13,32	0,261	1,8878	0,3893	0,111	1,74
11,21	0,249	1,4607	0,3025	0,099	1,66
5,71	0,237	0,8739	0,2356	0,087	1,58
1,52	0,228	0,3393	0,2447	0,078	1,52
1,43	0,224	0,0523	0,4389	0,074	1,49
Раствор № 4					
29,37	0,303	3,002	0,8543	0,153	2,02
22,45	0,278	2,83	0,7506	0,128	1,853
19,02	0,263	2,19	0,3097	0,113	1,753
2,82	0,239	1,31	0,2798	0,089	1,593
2,36	0,227	0,5084	0,2289	0,077	1,513

По результатам расчетов были получены графические зависимости скорости образования зародышей гидроксикарбоната никеля (II) от пересыщения раствора рис. 1.



1 – осадитель – насыщенный раствор кальцинированной соды;  
 2 – осадитель – насыщенный раствор троны

Рисунок 1 – Скорость образования зародышей гидроксикарбоната никеля (II) от пересыщения раствора ( $x' / x_0$ ): а) раствор № 1; б) раствор № 2; в) раствор № 3; г) раствор № 4

Анализ графических зависимостей (рис. 1) показал, для раствора № 1 критическое пересыщение для перехода из метастабильной зоны в лабильную составляет 1,57, для растворов № 2 и № 3 – 1,58, для раствора № 4 – 1,6. Обработкой данных графических зависимостей и уравнения

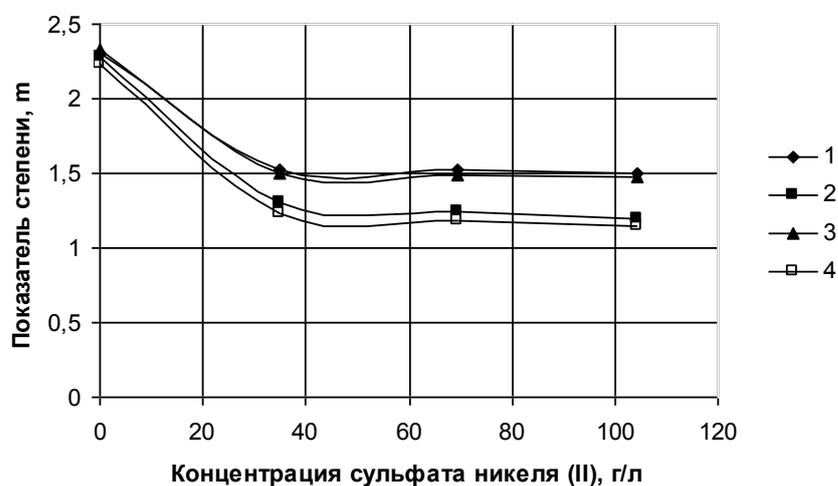
$$\frac{dC}{d\tau} = W = K_1(x' - x_0)^m$$

были определены константа скорости и порядок реакций осаждения ионов никеля (II) (таблица 3).

По полученным значениям констант и показателей степеней в формально-кинетических уравнениях построены графические зависимости изменения этих величин от концентрации ионов никеля (II) в исходном растворе (рис. 2,3).

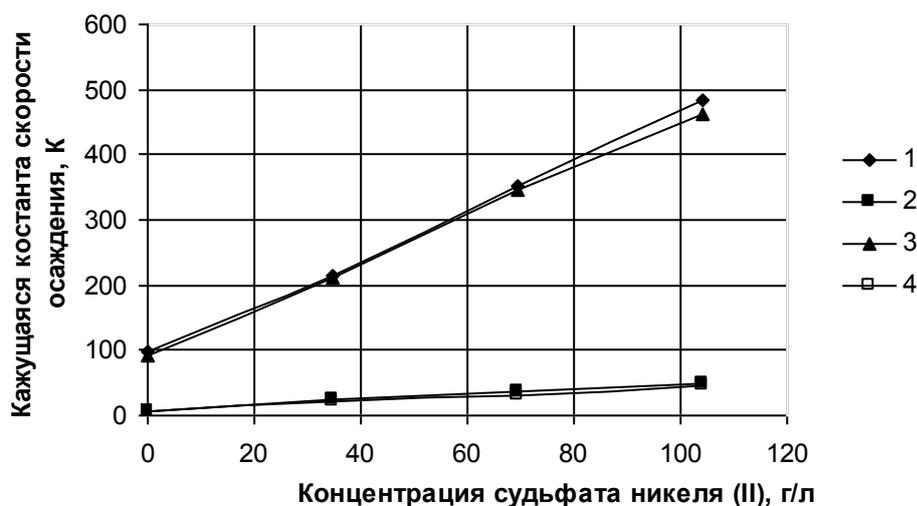
Таблиця 3 – Значення константи скорости и порядка процесса

Показатель	Зона осаждения	Осадитель-раствор соды	Осадитель-раствор троны
Раствор № 1			
Константа скорости, $K$	Метастабильная	7,5	6
	Лабильная	98	93
Порядок процесса, $m$	Метастабильная	2,28	2,23
	Лабильная	2,31	2,3
Раствор № 2			
Константа скорости, $K$	Метастабильная	25	22
	Лабильная	215	210
Порядок процесса, $m$	Метастабильная	1,23	1,22
	Лабильная	1,53	1,5
Раствор № 3			
Константа скорости, $K$	Метастабильная	38	31
	Лабильная	352	345
Порядок процесса, $m$	Метастабильная	1,25	1,18
	Лабильная	1,52	1,49
Раствор № 4			
Константа скорости, $K$	Метастабильная	48,5	45
	Лабильная	485	463
Порядок процесса, $m$	Метастабильная	1,2	1,15
	Лабильная	1,5	1,47



1 – лабильная зона осаждения; 2 – метастабильная зона осаждения (осадитель – насыщенный раствор кальцинированной соды); 3 – лабильная зона осаждения; 4 – метастабильная зона осаждения (осадитель – насыщенный раствор троны)

Рисунок 2 – Зависимость изменения показателя степени от изменения концентрации NiSO<sub>4</sub> в сульфатных отработанных растворах



- 1 – лабільна зона осадження; 2 – метастабільна зона осадження (осадитель – насичений розв’язок кальцинованої соди); 3 – лабільна зона осадження; 4 – метастабільна зона осадження (осадитель – насичений розв’язок трони)

Рисунок 3 – Залежність зміни кажущої константи швидкості осадження від зміни концентрації NiSO<sub>4</sub>

Обробкою цих графічних залежностей методом найменших квадратів були отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес утворення зародків при хімічному осадженні іонів нікеля (II) з відпрацьованих сульфатних нікельсодержачих розв’язків при 20 °С:

- осадитель – насичений розв’язок кальцинованої соди – в метастабільній зоні

$$W = (8 + 0,436 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{1,8891 \cdot C_{Ni}^{-0,0993}};$$

– в лабільній зоні

$$W = (96 + 3,702 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{2,0451 \cdot C_{Ni}^{-0,0715}};$$

- осадитель – насичений розв’язок трони – в метастабільній зоні

$$W = (7 + 0,36 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{1,8288 \cdot C_{Ni}^{-0,1049}};$$

– в лабільній зоні

$$W = (91 + 3,644 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{2,023 \cdot C_{Ni}^{-0,074}}.$$

Данные уравнения позволяют определить скорость образования зародышей ГКН при химическом осаждении ионов никеля (II) из растворов в зависимости от концентрации сульфата никеля (II) и абсолютного пересыщения раствора и применимы в диапазоне концентраций  $\text{NiSO}_4$  0,1÷150 г/л. Применение уравнений позволит оптимизировать процесс реагентного обезвреживания отработанных никельсодержащих растворов с получением ликвидных продуктов.

#### Литература

1. Грищенко С.Г., Ноговицын А.В., Макагон В.Ф. Проблемы использования техногенных отходов промышленного комплекса Украины // Сб. тезисов докладов: Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов.: Киев, 1998.– с. 3–5.
2. Галецкий Л.А., Бент О.И. и др. Перспективы получения цветных и редких металлов из технических отходов в Украине. – Киев: Знание, 1994. – 30 с.
3. Белецкий В.М. Перспективы использования отходов гальванического производства// Сб. тезисов докладов: Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов.: Киев, 1998.– с. 44–45.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
5. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико–химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.

УДК 66.065.546.75

Ожередова М.А., Суворін О.В., Доценко А.Д.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ КАТІОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ**

Наведені підсумки досліджень хімічного осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів процесів нікелювання в сірчаноокислому електроліті. Визначені чисельні значення констант швидкості і показників ступенів у основному кінетичному рівнянні осадження, які відповідають областям метастабільного і лабільного стану системи. Встановлені залежності концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  та необхідного ступеня пересичення для початку процесу зародкоутворення гідроксікарбонату нікелю (II).